

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016233 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 19/00**, 23/00, 10/14, G21K 1/06
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/09107**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. August 2002 (14.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
101 39 188.9 16. August 2001 (16.08.2001) **DE**
- (71) Anmelder (nur für AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BE, BG, BJ, BR, BY, BZ, CA, CF, CG, CH, CI, CM, CN, CO, CR, CU, CY, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GA, GD, GH, GM, GN, GQ, GR, GW, HR, HU, ID, IS, IT, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MC, MD, MG, MK, ML, MN, MW, MX, MZ, NE, NL, NO, OM, PH, PL, PT, RU, SD, SE, SK, SL, SN, SZ, TD, TG, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZM, ZW): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstraße 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADINS AS SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergerstraße 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CARL ZEISS SEMICONDUCTOR MANUFACTURING TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; Carl-Zeiss-Str. 22, 73447 Oberkochen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DINGER, Udo** [DE/DE]; H.-Kuppenbender Str. 7, 73447 Oberkochen (DE). **EISERT, Frank** [DE/DE]; Eisenbahnstr. 41, 73431 Aalen (DE). **WEISER, Martin** [DE/DE]; Klostergasse 25, 74889 Sinsheim (DE). **KNAPP, Konrad** [DE/DE]; Maiglöckchenweg 17, 55126 Mainz (DE). **MITRA, Ina** [DE/DE]; Morzartstr. 35, 55271 Stackeden-Elsheim (DE). **MORIAN, Hans** [DE/DE]; Nonnenwaldweg 23a, 65388 Schlangenbad (DE).
- (74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10, 89522 Heidenheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTRATE MATERIAL FOR X-RAY OPTICAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: SUBSTRATMATERIAL FÜR RÖNTGENOPTISCHE KOMPONENTEN

(57) Abstract: The invention relates to substrate material for X-ray optical components for X-rays of wavelength λ_R , comprising a glass ceramic material with a glass phase made of amorphous material and with a crystal phase containing microcrystallites. The amorphous material has a positive thermal expansion and the microcrystallites have a negative thermal expansion, and the stoichiometric ratio of crystal to glass phase is set such that the thermal expansion α of the glass ceramic material, within a temperature range of 20 °C to 100 °C, is $< 5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, particularly $< 1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, whereby the average quantity of the microcrystallites is $< 2 \lambda_R$, preferably $< \lambda_R$, particularly preferred $< 2/3 \lambda_R$, especially $< \lambda_R/2$. The invention is characterized in that the substrate material, after a surface treatment, has a roughness in the High Spatial Frequency (HSFR) range of $< \lambda_{R/100}$ rms, preferably $< \lambda_{R/300}$ rms.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten für Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ_R umfassend eine Glaskeramik mit einer Glasphase aus amorphen Material und einer Kristallphase, umfassend Mikrokrystallite, wobei das amorphe Material positive Wärmeausdehnung und die Mikrokrystallite negative Wärmeausdehnung aufweisen und das stöchiometrische Verhältnis von Kristall zu Glasphase derart eingesellt wird, dass die Wärmeausdehnung α der Glaskeramik in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C $< 5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, insbesondere $< 1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ist, wobei die mittlere Grösse der Mikrokrystallite $< 2 \lambda_R$, bevorzugt $< \lambda_R$, besonders bevorzugt $< 2/3 \lambda_R$, insbesondere $< \lambda_R/2$ ist. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial nach einer Oberflächenbearbeitung eine Rauigkeit im High Spatial Frequency (HSFR)-Bereich $< \lambda_{R/100}$ rms, bevorzugt $< \lambda_{R/300}$ rms, bevorzugt $< \lambda_{R/100}$ rms, bevorzugt $< \lambda_{R/300}$ rms ist.

WO 03/016233 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten

Die Erfindung betrifft ein Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten, umfassend eine Glaskeramik mit einer Wärmeausdehnung α in einem vorbestimmten Temperaturbereich $< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Substratmaterials sowie die Verwendung eines derartigen Substratmaterials.

Röntgenoptische Komponenten sind insbesondere im Bereich der Röntgenlithographie von besonderem Interesse. Insbesondere gilt dies für die Lithographie mit weichen Röntgenstrahlen, die sogenannten EUV-Lithographien im Wellenlängenbereich 10 - 30 nm. Als optische Komponenten finden im Bereich der Röntgenstrahlen Spiegel mit einer möglichst hohen Reflektivität im Röntgenbereich Verwendung. Derartige Röntgenspiegel können nahe dem senkrechten Einfall betrieben werden oder im streifenden Einfall, als sogenannte normal oder grazing incidence-Spiegel.

Röntgenspiegel, umfassen ein Substrat und darauf aufgebaut ein Vielschichtsystem, sogenannte "Distributed Bragg Reflectors" (DBR), nachfolgend auch kurz Multilayer genannt. Sie erlauben die Realisierung von Spiegeln mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht streifendem Einfall, d. h. im normal incidence Betrieb.

Röntgenspiegel, die nahe dem senkrechten Einfall (normal incidence) betrieben werden, werden den mit einfacheren Schichten belegten Spiegeln mit streifendem Einfall (grazing incidence) immer dann vorgezogen, wenn hohe Abbildungsgüte durch geringe Aberrationen, d.h. vorzugsweise in abbildenden Systemen, z.B. Projektionsoptiken für EUV-Lithographie-Systeme, gefordert sind.

Um die Reflektivität von grazing incidence Spiegeln zu erhöhen, können auch die Substrate dieser Spiegel mit einem Vielschichtsystem versehen werden.

Betreffend Projektionsoptiken für die EUV-Lithographie und die dort verwandten röntgenoptischen Komponenten wird auf die DE 199 23 609 A1 sowie die US-Anmeldung Serial-No. 09/322,813, eingereicht beim US-Patentamt am 28.05.1999 mit dem Titel "Reduction objective for extreme ultraviolet lithography" verwiesen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen wird.

Als auf das Substrat aufbauende Vielfachschichtsysteme können Schichtsysteme, umfassend Mo/Si, Mo/Be, MoRu/Be-Schichtstapeln mit 40 bis 100 Schichtpaaren verwendet werden. Derartige Systeme führen im EUV-Bereich $\lambda_R = 10$ bis 30 nm zu Spitzenreflektivitäten im Bereich von 70 bis 80 %. Je nach Wellenlänge des zu reflektierenden Lichtes können auch Schichtsysteme aus anderen Materialien zum Einsatz gelangen.

Die hohe Reflektivität der Schichtstapel wird durch phasengerechte Überlagerung und konstruktive Interferenz der an den einzelnen Schichten reflektierten Teilwellenfronten erreicht. Die Schichtdicken müssen dabei typischerweise im Bereich kleiner 0,1 nm kontrolliert werden.

Notwendige Voraussetzungen für das Erreichen hoher Reflektivität sind hinreichend geringe Schicht- und Substratrauheiten im high spatial frequency roughness-(HSFR)-Bereich. Dieser Ortsfrequenzbereich führt je nach Sichtweise zu Lichtverlust durch Streuung außerhalb des Bildfeldes der Optik bzw. durch Störung der mikroskopisch phasenrichtigen Überlagerung der Teilwellenzüge. Der relevante Ortsfrequenzbereich ist nach unten hin durch das Kriterium Streuung außerhalb des Bildfeldes begrenzt und liegt anwendungsabhängig typischerweise bei EUV-Wellenlängen im Bereich einiger μm . Zu hohen Ortsfrequenzen hin wird i.a. keine Grenze spezifiziert. Ein sinnvoller Grenzwert liegt beispielsweise im Bereich der halben Wellenlänge des einfallenden Lichtes, da noch höhere Ortsfrequenzen von den einfallenden Photonen nicht mehr gesehen werden. Die HSFR wird üblicherweise mit Atomic Force-Mikroskopen (AFM) vermessen, die die notwendige laterale Auflösung besitzen.

Betreffend die Definition HSFR, MSFR, Feinpasse, die in nachfolgender Anmeldung verwandt wird, wird auf

U.Dinger, F.Eisert, H.Lasser, M.Mayer, A.Seifert, G.Seitz, S.Stacklies, F.J.Stiegel, M.Weiser, Mirror Substrates for EUV-lithography: progress in metrology and optical fabrication technology, Proc.SPIE Vol.4146, 2000
verwiesen, dessen Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Der Feinpassebereich gemäß obiger Publikation reicht vom optischen freien Durchmesser, d.h. der Apertur des Spiegels bis auf 1mm Rauheitswellenlänge. MSFR umfasst die Rauheitswellenlängen von 1mm bis 1µm. Der HSFR-Bereich umfasst Rauheitswellenlängen von 1 µm bis 10 nm.

Auch andere röntgenoptische Komponenten können einen Aufbau erfordern, der sich durch eine hohe Reflektivität und eine geringe Wärmeausdehnung auszeichnet. Nur beispielhalber sei eine Retikelmaste für ein EUV-Projektionsbelichtungssystem, ein Spiegel mit Rasterelementen, ein sogenannter optischer Integrator oder ein Kollektorspiegel eines EUV-Beleuchtungssystems erwähnt. Betreffend Beleuchtungssysteme für die EUV-Lithographie und die dort eingesetzten Komponenten wird auf die DE 199 03 807 A1 sowie die US-Anmeldung Serial-No. 09/305,017, eingereicht beim US-Patentamt am 04.05.1999 mit dem Titel "Illumination system particularly for EUV-Lithography" verwiesen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Als Substratmaterialien für die darauf aufbauenden Vielfachschichtsysteme werden derzeit kristallines Silizium, amorphe und teilkristalline Gläser, wie die Glaskeramik ZERODUR® von Schott-Glas, Mainz verwendet.

Im Bereich der high spatial frequency roughness (HSFR) kann ein ausreichender Wert von beispielsweise 0,1 nm rms mit klassischem Superpolierverfahren sowohl auf Silizium als auch auf ZERODUR® und amorphen Gläsern erreicht werden. Da diese Verfahren zumindest auf Asphären i.a. die Feinpasse, d.h. Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich und im mid spatial frequency roughness (MSFR)-Bereich die langwelligen MSFR-Anteile wieder verschlechtern, muß dem Superpolierprozeß in der Regel ein rauheitserhaltender Feinkorrekturprozeß nachgeschaltet werden.

Passe und auch die langwelligen MSFR-Anteile (mm-Wellen) können mit Strahlbearbeitungsverfahren, z.B. dem IBF (ion beam figuring) in Spezifikation gebracht werden. Der Vorteil dieser Verfahren ist, daß deren Werkzeuge sich insbesondere bei den typischerweise asphärischen Oberflächen formtreu anschmiegen können. Diese Strahlbearbeitungsverfahren beruhen auf Sputterprozessen. Die globalen und lokalen Sputterraten hängen dabei von den physikalischen und chemischen Bindungsverhältnissen im zu bearbeitenden Festkörper ab.

Während in einkristallinem Silizium der zusätzliche Energieeintrag durch die einfallenden Ionen zu einer Oberflächenumorientierung mit dem Resultat verbesserter Rauheiten führt, wird im amorphen Glas eine leichte Verschlechterung der HSFR von ca. 0,06 nach 0,15 nm rms, in der teilkristallinen Glaskeramik, wie beispielsweise ZERODUR® mit einer Kristallitgröße größer 50 nm dagegen eine dramatische Verschlechterung von 0,1 nach 0,4 nm rms beobachtet.

Glaskeramiken mit einer Kristallitgröße der Hochquarz-Mischkristalle ≥ 80 nm und einem mittleren thermischen Längsausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20^{\circ}\text{C}-700^{\circ}\text{C}} < 0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ sind aus der DE 199 07 038 A1 bekannt geworden.

Hitzebeständige Keramiken mit einer mittleren Oberflächenrauheit $\leq 0,03 \mu\text{m}$ zeigt die JP-A-04-367538. Hier sind jedoch keine Angaben zur mittleren thermischen

Ausdehnung gemacht. Desweiteren sind keine Angabe gemacht, in welchem Ortsfrequenzbereich diese Rauheitswerte erreicht werden.

Das einkristalline Silizium ist zwar unter dem Gesichtspunkt der Rauheitsanforderungen an das Substratmaterial ein geeigneter Träger, weist jedoch eine mechanische Anisotropie auf und erlaubt aufgrund der Einkristallität nur geringe Spiegelgrößen. Der Nachteil eines gegenüber Gläsern höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten α läßt sich zwar durch die deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit und eine geeignete Kühlung teilweise kompensieren. Dies ist jedoch technisch sehr aufwendig. Silizium als Substrat kommt daher derzeit lediglich bei sehr hohen thermischen Lasten beispielsweise in Beleuchtungssystemen zum Einsatz.

Bei Verwendung von amorphen Gläsern mit geringer Wärmeausdehnung beispielsweise Gläsern wie in der US 2,326,059 beschrieben sind zwar Wärmeausdehnung und die Rauheit im HSFR-Bereich unproblematisch, eine ausreichende Passe und MSFR-Werte können aber nicht erreicht werden, da die lamellenartige Schlierenstruktur von amorphem Glas mit verschwindend geringer Wärmeausdehnung sich nachteilig in diesen Frequenzbereichen auswirkt. So führen diese ca. 0,1 mm dicken Schichten auf moderat gekrümmten Spiegeloberflächen zu nicht korrigierbaren Oberflächenmodulationen im mm-Bereich mit Amplituden von einigen Nanometern, weit außerhalb für die EUVL-Lithographie notwendigen Werten. Dieser Effekt wird auch bei Ionenstrahlbasierten Fertigungsprozessen beobachtet.

Die teilkristalline Glaskeramik Zerodur® mit Kristallitgrößen größer 50 nm weist zwar den gewünschten niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, nach dem abschließenden Strahlbearbeitungsverfahren jedoch zu große Rauheitswerte im HSFR-Bereich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten anzugeben, das einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient wie

beispielsweise Gläser aufweist, andererseits aber eine ausreichende Oberflächengüte, der röntgenoptischen Komponenten nach den notwendigen Oberflächenbearbeitungsschritten gewährleistet.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Glaskeramik als Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten mit einem amorphen und einem kristallinen Glasanteil gelöst. Die Glaskeramik weist einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, die Größe der Mikrokristallite ist $< 4\lambda_R$, bevorzugt $< 2\lambda_R$, besonders bevorzugt λ_R , insbesondere bevorzugt $< \frac{2}{3}\lambda_R$, insbesondere $< \lambda_R/2$, wobei λ_R die mittlere Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung bezeichnet. Das erfindungsgemäße Substratmaterial verfügt nach einer Oberflächenbearbeitung, insbesondere einem ion beam figuring (IBF) noch über eine ausreichende Rauheit im HSFR-Bereich.

Die Erfinder haben überraschenderweise festgestellt, daß bestimmte Glaskeramikmaterialien sämtliche Anforderungen betreffend Wärmeausdehnung und Oberflächeneigenschaften erfüllen. Derartige Materialien sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Glaskeramiken und Rauigkeit

Glaskeramik	Krist.- Größe	HSFR vor Strahl- bearbeitung	HSFR nach Strahl- bearbeitung
CLEARCERAM Z [®] (Fa. Ohara)	38 nm	0,13 nm	0,24 nm
KERALITE [®] (Fa. Eurokera)	35 nm	0,10 nm	0,23 nm

Die Materialien weisen eine Kristallitgröße von 35 nm (KERALITE[®] der Firma Eurokera) bzw. 38 nm (CLEARCERAM Z[®] der Firma Ohara) auf. Die HSFR, d.h. die Rauheit im Rauheitswellenlängenbereich von 1 µm bis 10 nm beträgt vor der Strahlbearbeitung 0,13 nm und nach der Strahlbearbeitung 0,24 nm (CLEARCERAM Z[®]) bzw. 0,10 nm vor der Strahlbearbeitung und 0,23 nm nach der Strahlbearbeitung (KERALITE[®]). Betreffend die Zusammensetzung von CLEARCERAM Z[®] der Fa. Ohara wird auf die US 5,591,682 verwiesen, betreffend die Zusammensetzung von KERALITE[®] der Firma Eurokera auf die US 5,070,045, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Ein normal incidence Röntgenspiegel mit einem erfindungsgemäßen Substratmaterial für die EUV-Lithographie zeichnet sich durch eine gute Feinpasse, d.h. Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich, aus. Hierunter versteht man typischerweise Strukturgrößen zwischen einem Zehntel der durch die einzelnen Bildpunkten zugeordneten Bündelquerschnitten bis zum freien Durchmesser des Spiegels, d.h. die Fehler liegen in der Größenordnung Millimeter bis mehrere Dezimeter. Derartige Fehler führen zu Aberrationen und reduzieren die Abbildungsstreue bzw. beschränken die Auflösungsgrenze des Systems. Mit den erfindungsgemäßen Komponenten können in Feinpasse-Werte im Bereich $\lambda_R/50$ bis $\lambda_R/100$ rms; im EUV-Bereich, d.h. bei Wellenlängen von 10 – 30 nm, entspricht dies 0,1 – 0,2 nm rms für 10 nm Wellenlänge und 0,3 – 0,6 nm rms für 30 nm Wellenlänge, erreicht werden.

Ferner zeichnen sie sich durch geringe Rauheiten im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) aus. Diese Ortswellenlängen führen zu Streulicht innerhalb des Bildfeldes (Flare) und damit zu Kontrastverlusten in einer abbildenden Optik. Die Fehler im MSFR-Bereich lassen sich aus den Formeln für TIS (total integrated scatter) abschätzen. Mit der Erfindung können bei EUVL-Anwendungen Fehler im Bereich 0,1 bis 0,2 nm rms erreicht werden.

Die normal incidence Röntgenspiegel sind auch durch eine geringe Wärmeausdehnung gekennzeichnet. Dies ist für EUV-Anwendungen wichtig, da ca. 30 % des einfallenden Lichtes von den Multilayerspiegeln absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Damit die Oberflächenform im Betrieb unter diesen thermischen Lasten stabil bleibt, wird bei abbildenden Optiken ein Material mit möglichst geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten benötigt. Geringe Ausdehnungskoeffizienten kommen auch der erreichbaren Formgenauigkeit in wärmeerzeugenden Bearbeitungsprozessen entgegen.

Die Rauigkeit der röntgenoptischen Komponente im High Spatial Frequency Roughness (HSFR)-Bereich ist $< \lambda_R/30$ rms, bevorzugt $< \lambda_R/50$ rms, insbesondere bevorzugt $< \lambda_R/100$ rms, gleichzeitig liegt der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich, das ist der Feinpassebereich, im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms und die Rauigkeit im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) liegt gleichzeitig im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms. Bei einer EUV-Wellenlänge von 13 nm entspricht dies einer Rauigkeit von 0,26 nm bis 0,13 nm. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Substratmaterials liegt also darin, dass die Rauheitswerte in den verschiedenen Frequenzbereichen (Feinpasse, MSFR, HSFR) im Bereich 0,26 nm bis 0,13 nm für EUV-Wellenlängen liegen.

In einer ersten Ausführungsform ist die röntgenoptische Komponente eine in Reflektion betriebene Retikelmaste für die EUV-Lithographie umfassend ein erfindungsgemäßes Substratmaterial.

In einer alternativen Ausführungsform ist die röntgenoptische Komponente ein normal incidence Spiegel, wobei der Spiegel ein Substrat, umfassend eine Glaskeramik sowie ein Mehrschichtsystem mit einer Vielzahl von Schichten mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht-streifendem Einfall aufweist.

Bevorzugt umfaßt das auf das Substrat aufbauende Mehrschichtsystem des normal incidence Spiegels 40 bis 200 Schichtpaare, bestehend aus einem der nachfolgenden Materialien: Mo/Si, Mo/Bi, MoRu/Be.

Neben der Glaskeramik stellt die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer röntgenoptischen Komponente für Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ_R zur Verfügung, umfassend folgende Schritte: die Oberfläche der röntgenoptischen Komponente wird superpoliert bis eine High Spatial Frequency Roughness (HSFR) $< \lambda_R/50$ rms, bevorzugt $< \lambda_R/100$ rms erreicht wird, anschließend wird die Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren weiterbearbeitet, bis der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms und der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms liegt. Die erfindungsgemäßen Materialien zeichnen sich dadurch aus dass die HSFR nach der Strahlbearbeitung sich nicht wesentlich verschlechtert, sondern auch nach Abschluß dieses Bearbeitungsschrittes noch eine HSFR $< \lambda_R/50$ rms, bevorzugt $< \lambda_R/100$ rms erreicht wird.

Das Superpolieren von Proben ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und superpolierte Proben können käuflich erworben werden

Betreffend die Strahlbearbeitungsmethode des ion-beam-figurings (IBF), d.h. der Ionenstrahlbearbeitung wird auf L..Allen und H.W.Romig, „Demonstration of ion beam figuring process“ in SPIE Vol.1333 (1990) 22; S.R.Wilson, D.W. Reicher, J.R. McNeil, „Surface figuring using neutral ion beams“, Advances in Fabrication and Meterology for Optics and large Optics, SPIE, Vol.966, Seiten 74-81, August 1988 sowie L.N. Allen und R..E.Keim, „An ion figuring system for large optic fabrication“, Current developments in Optical Engineering and Comerical Optics, SPIE, Vol.1168, Seiten 33-50, August 1989 verwiesen, wobei der Offenbarungsgehalt dieser Schrift vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Bei der Oberflächenbearbeitung mit ion beam figuring (IBF) wird ein Ar^+ - Strahl

im Vakuum mittels eines 5-Achsenbewegungssystems kontrolliert über die Oberfläche des zu bearbeitenden Substrates geführt. Basierend auf einem z.B. mittels eines Interferometers gewonnen Oberflächenfehlerprofils wird die Verweilzeit des Bearbeitungsstrahls ortsabhängig und computergesteuert variiert. Die Abtragungsrate des Strahles ist dabei proportional zur Verweilzeit. Dadurch wird der Bearbeitungsprozeß definiert, der innerhalb der angegebenen Grenzen rasch konvergiert. Einzelheiten zu diesem Verfahren können der oben angegebenen Publikation entnommen werden.

Bei der erfindungsgemäßen Glaskeramiks substratmaterialien sind Mikrokristallite mit negativer Wärmeausdehnung in amorphes Material mit positiver Wärmeausdehnung eingebettet. Während der Kristallisationsphase wird das stöchiometrische Verhältnis von Kristall- zu Glasphase so eingestellt, daß für einen bestimmten Temperaturbereich, beispielsweise 0 bis 50° C, eine verschwindende Wärmeausdehnung resultiert. Die Größe der Kristallite ist dabei ein freier Parameter. Die Erfinder haben erkannt, daß es für die Erzielung einer verschwindenden Wärmeausdehnung in erster Näherung irrelevant ist, ob viele kleine oder wenige große Kristallite eingebettet sind, solange das Volumenverhältnis Kristallit/Glas konstant bleibt.

Die erfindungsgemäßen Substratmaterialien weisen Kristallitgrößen in der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, bevorzugt unter der halben Wellenlänge, auf.

Die Erfinder haben erkannt, daß die durch Ionenbeschuß induzierten Rauheitsamplituden bzw. Degradationen mit der Kristallitgröße skalieren. Auf EUV-Spiegeln wird somit mit den erfindungsgemäßen Substratmaterialien nach der Oberflächenbearbeitung, insbesondere der Strahlbearbeitung eine tolerable Degradation erreicht, die um einen Faktor 3 bis 4 mal geringer ist als beispielsweise bei Glaskeramiken mit Mikrokristalliten in der Größenordnung von 50 nm.

Die erfindungsgemäßen Substratmaterialien weisen nach der Oberflächenbearbeitung Rauheiten in allen Ortsfrequenzen (HSFR, MSFR, Feinpasse) in einem Bereich auf, die durch die Röntgenphotonen nicht mehr wahrgenommen werden. Diese können daher nicht mehr zur Reflektivitätsminderung beitragen.

Patentansprüche

1. Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten für Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ_R umfassend eine Glaskeramik mit einer Glasphase aus amorphem Material und einer Kristallphase, umfassend Mikrokristallite, wobei das amorphe Material positive Wärmeausdehnung und die Mikrokristallite negative Wärmeausdehnung aufweisen und das stöchiometrische Verhältnis von Kristall zu Glasphase derart eingestellt wird, daß der Betrag der Wärmeausdehnung α der Glaskeramik in einem Temperaturbereich von 20° C bis 100° C $< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, insbesondere $< 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist, wobei die mittlere Größe der Mikrokristallite $< 4 \lambda_R$, insbesondere $< 2 \lambda_R$ bevorzugt $< \lambda_R$, besonders bevorzugt $< \frac{2}{3} \lambda_R$, insbesondere $< \lambda_R/2$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial nach einer Oberflächenbearbeitung eine Rauigkeit im High Spatial Frequency (HSFR)-Bereich $< \lambda_R/30 \text{ rms}$, bevorzugt $< \lambda_R/50 \text{ rms}$, insbesondere bevorzugt $< \lambda_R/100 \text{ rms}$ aufweist.
2. Substratmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen im Bereich λ_R von 10 - 30 nm liegt.
3. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Oberflächenbearbeitung der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100 \text{ rms}$ liegt.
4. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Oberflächenbearbeitung der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100 \text{ rms}$ liegt.

5. Substratmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
bei der Oberflächenbearbeitung des Substratmaterials zunächst die Oberfläche der röntgenoptischen Komponente superpoliert und daran anschließend die Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren weiterbearbeitet wird.
6. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
das Substratmaterial ein Substratmaterial für eine Retikelmaste für die EUV-Lithographie ist.
7. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
das Substratmaterial ein Substratmaterial für einen normal incidence Spiegel ist, wobei auf das Substratmaterial ein Mehrschichtsystem mit einer Vielzahl von Schichten mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht-streifendem Einfall aufgebracht wird.
8. Substratmaterial gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Spiegel eine asphärische Form aufweist.
9. Substratmaterial gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß
auf das Substratmaterial ein Mehrschichtsystem umfassend 40 - 200 Schichtpaare bestehend aus einem der nachfolgenden Materialien
Mo/Si
Mo/Bi
MoRu/Be
aufgebracht wird.

10. Röntgenoptische Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 umfasst.
11. Röntgenoptische Komponente gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die röntgenoptische Komponente ein normal incidence Spiegel oder ein grazing incidence Spiegel ist
12. Röntgenoptische Komponente gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die röntgenoptische Komponente eine Retikelmaste ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Substratmaterials für eine röntgenoptische Komponente für Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ_R , wobei das Substratmaterial eine Glaskeramik ist und das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - 13.1 die Oberfläche des Substratmaterials wird superpoliert bis eine High Spatial Frequency Roughness (HSFR) $< \lambda_R/30$ rms, bevorzugt $< \lambda_R/50$ rms, besonders bevorzugt $< \lambda_R/100$ rms erreicht wird;
 - 13.2 anschließend wird die Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren weiterbearbeitet, bis der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms und der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$ rms liegt wobei die High Spatial Frequency Roughness (HSFR) $< \lambda_R/30$ rms, bevorzugt $\lambda_R/50$ rms, besonders bevorzugt $< \lambda_R/100$ rms erhalten wird.
14. Verwendung eines Substratmaterials für röntgenoptische Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem EUV-Projektionssystem umfassend ein Beleuchtungssystem und ein Projektionsobjektiv.
15. Verwendung eines Substratmaterials für röntgenoptische Komponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem der nachfolgenden Gebiete:

der Röntgenmikroskopie
der Röntgenastronomie
der Röntgenspektroskopie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C19/00 C03C23/00 C03C10/14 G21K1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G21K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DINGER U ET AL: "Mirror substrates for EUV lithography: progress in metrology and optical fabrication technology" SOFT X-RAY AND EUV IMAGING SYSTEMS, SAN DIEGO, CA, USA, 3-4 AUG. 2000, vol. 4146, pages 35-46, XP008012781 Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2000, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng, USA ISSN: 0277-786X page 38 page 44 page 45 --- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2003

Date of mailing of the international search report

31/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bomme1, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09107

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>TONG W M ET AL: "Mask substrate requirements and development for extreme ultraviolet lithography (EUVL)" 19TH ANNUAL SYMPOSIUM ON PHOTOMASK TECHNOLOGY, MONTEREY, CA, USA, 15-17 SEPT. 1999, vol. 3873, pt.1-2, pages 421-428, XP000991487 Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1999, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng, USA ISSN: 0277-786X page 422 page 424</p>	1-15
X	<p>MCKEOWN P A ET AL: "Experiences in the precision machining of grazing incidence X-ray mirror substrates" LARGE OPTICS TECHNOLOGY, SAN DIEGO, CA, USA, 19-21 AUG. 1985, vol. 571, pages 42-50, XP008012782 Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1986, USA ISSN: 0277-786X page 47 -page 49</p>	1-15
E	<p>WO 02 099818 A (STACKLIES SIEGFRIED ;WEISER MARTIN (DE); DINGER UDO (DE); HAIDL MA) 12 December 2002 (2002-12-12) page 2 -page 3 page 8, line 10 - line 16</p>	1-15
A	<p>US 5 591 682 A (GOTO NAOYUKI) 7 January 1997 (1997-01-07) cited in the application column 1 -column 2</p>	1-15
A	<p>US 5 070 045 A (NETTER PAUL L ET AL) 3 December 1991 (1991-12-03) cited in the application column 1 -column 2</p>	1-15
A	<p>DE 198 30 449 A (ZEISS CARL FA) 27 January 2000 (2000-01-27) the whole document</p>	1-15
A	<p>EP 0 955 565 A (NIPPON KOGAKU KK) 10 November 1999 (1999-11-10) page 1 -page 2</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09107

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02099818	A	12-12-2002	DE 10127086 A1 WO 02099818 A1	05-12-2002 12-12-2002
US 5591682	A	07-01-1997	JP 2668057 B2 JP 8133783 A	27-10-1997 28-05-1996
US 5070045	A	03-12-1991	FR 2657079 A1 BR 9100105 A CA 2031666 A1 DE 69105152 D1 DE 69105152 T2 EP 0437228 A1 ES 2067053 T3 HK 38095 A JP 3190692 B2 JP 4214046 A KR 160525 B1 SG 28295 G	19-07-1991 22-10-1991 13-07-1991 22-12-1994 18-05-1995 17-07-1991 16-03-1995 24-03-1995 23-07-2001 05-08-1992 16-11-1998 18-08-1995
DE 19830449	A	27-01-2000	DE 19830449 A1 DE 59902673 D1 WO 0003400 A1 EP 1095379 A1 JP 2002520601 T US 2001028518 A1	27-01-2000 17-10-2002 20-01-2000 02-05-2001 09-07-2002 11-10-2001
EP 0955565	A	10-11-1999	JP 11329918 A JP 11326598 A EP 0955565 A2 US 6377655 B1	30-11-1999 26-11-1999 10-11-1999 23-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09107

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C19/00 C03C23/00 C03C10/14 G21K1/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G21K C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DINGER U ET AL: "Mirror substrates for EUV lithography: progress in metrology and optical fabrication technology" SOFT X-RAY AND EUV IMAGING SYSTEMS, SAN DIEGO, CA, USA, 3-4 AUG. 2000, Bd. 4146, Seiten 35-46, XP008012781 Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2000, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng, USA ISSN: 0277-786X Seite 38 Seite 44 Seite 45 --- -/--	1-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/09107

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>TONG W M ET AL: "Mask substrate requirements and development for extreme ultraviolet lithography (EUVL)"</p> <p>19TH ANNUAL SYMPOSIUM ON PHOTOMASK TECHNOLOGY, MONTEREY, CA, USA, 15-17 SEPT. 1999,</p> <p>Bd. 3873, pt.1-2, Seiten 421-428, XP000991487</p> <p>Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1999, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng, USA</p> <p>ISSN: 0277-786X</p> <p>Seite 422</p> <p>Seite 424</p>	1-15
X	<p>-----</p> <p>MCKEOWN P A ET AL: "Experiences in the precision machining of grazing incidence X-ray mirror substrates"</p> <p>LARGE OPTICS TECHNOLOGY, SAN DIEGO, CA, USA, 19-21 AUG. 1985,</p> <p>Bd. 571, Seiten 42-50, XP008012782</p> <p>Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1986, USA</p> <p>ISSN: 0277-786X</p> <p>Seite 47 -Seite 49</p>	1-15
E	<p>-----</p> <p>WO 02 099818 A (STACKLIES SIEGFRIED ;WEISER MARTIN (DE); DINGER UDO (DE); HAIDL MA) 12. Dezember 2002 (2002-12-12)</p> <p>Seite 2 -Seite 3</p> <p>Seite 8, Zeile 10 - Zeile 16</p>	1-15
A	<p>-----</p> <p>US 5 591 682 A (GOTO NAOUYUKI)</p> <p>7. Januar 1997 (1997-01-07)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Spalte 1 -Spalte 2</p>	1-15
A	<p>-----</p> <p>US 5 070 045 A (NETTER PAUL L ET AL)</p> <p>3. Dezember 1991 (1991-12-03)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Spalte 1 -Spalte 2</p>	1-15
A	<p>-----</p> <p>DE 198 30 449 A (ZEISS CARL FA)</p> <p>27. Januar 2000 (2000-01-27)</p> <p>das ganze Dokument</p>	1-15
A	<p>-----</p> <p>EP 0 955 565 A (NIPPON KOGAKU KK)</p> <p>10. November 1999 (1999-11-10)</p> <p>Seite 1 -Seite 2</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/09107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02099818 A	12-12-2002	DE 10127086 A1 WO 02099818 A1	05-12-2002 12-12-2002
US 5591682 A	07-01-1997	JP 2668057 B2 JP 8133783 A	27-10-1997 28-05-1996
US 5070045 A	03-12-1991	FR 2657079 A1 BR 9100105 A CA 2031666 A1 DE 69105152 D1 DE 69105152 T2 EP 0437228 A1 ES 2067053 T3 HK 38095 A JP 3190692 B2 JP 4214046 A KR 160525 B1 SG 28295 G	19-07-1991 22-10-1991 13-07-1991 22-12-1994 18-05-1995 17-07-1991 16-03-1995 24-03-1995 23-07-2001 05-08-1992 16-11-1998 18-08-1995
DE 19830449 A	27-01-2000	DE 19830449 A1 DE 59902673 D1 WO 0003400 A1 EP 1095379 A1 JP 2002520601 T US 2001028518 A1	27-01-2000 17-10-2002 20-01-2000 02-05-2001 09-07-2002 11-10-2001
EP 0955565 A	10-11-1999	JP 11329918 A JP 11326598 A EP 0955565 A2 US 6377655 B1	30-11-1999 26-11-1999 10-11-1999 23-04-2002